

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/12306 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 65/06, C25D 13/24, B01D 61/14

(74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN  
PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07994

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, HU, JP, KR,  
MX, PL, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2000 (16.08.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 38 886.5 17. August 1999 (17.08.1999) DE

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COM-  
PANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE  
19898 (US). LEHMANN, Horst [DE/DE]; Gräfrather-  
strasse 13, 42329 Wuppertal (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÜNGER, Hans-Peter  
[DE/DE]; Kölner Strasse 33, 53489 Sinzig (DE).



WO 01/12306 A1

(54) Title: CLEANING AGENT AND METHOD FOR CLEANING ULTRAFILTRATION MEMBRANES IN ELEC-  
TROPHORETIC DIP COATING INSTALLATIONS

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL UND VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ULTRAFILTRATIONSMEMBRA-  
NEN IN ELEKTROTAUHLACKIERUNGSANLAGEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous cleaning agent and to its use in a method for cleaning ultrafiltration membranes in  
ultrafiltration installations of electrophoretic dip coating installations. Said cleaning agent contains electrophoretic dip paint (EDP)  
binding agents that are overneutralized with neutralizers.

(57) Zusammenfassung: Wäßriges Reinigungsmittel und dessen Verwendung in einem Verfahren zur Reinigung von Ultrafilt-  
rationsmembranen in Ultrafiltrationsanlagen von Elektrotacklackieranlagen, welches mit Neutralisationsmittel überneutralisierte  
Elektrotacklack(ETL)-Bindemittel enthält.

Reinigungsmittel und Verfahren zur Reinigung von Ultrafiltrationsmembranen in  
Elektrotauchlackierungsanlagen

Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel für Ultrafiltrationsmembranen in Ultrafiltrationsanlagen von Elektrotauchlackieranlagen. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Reinigung der Ultrafiltrationsmembranen unter Verwendung der Reinigungsmittel.

Die Elektrotauchlackierung (ETL) hat sowohl als anodische Tauchlackierung (ATL) als auch insbesondere als kathodische Tauchlackierung (KTL) weite Verbreitung in der industriellen Lackierung gefunden. Insbesondere wird sie beispielsweise als KTL in der Automobilindustrie angewendet zur Applikation der korrosionsschützenden Grundierungsüberzugsschicht auf Kraftfahrzeugkarossen. Die ETL-Bäder sind gekoppelt mit einer eine oder mehrere Ultrafiltrationsmodule aufweisenden Ultrafiltrationsanlage, in der der Elektrotauchlack (ETL) einer Membrandruckfiltration bei beispielsweise 1 bis 5 bar (Eingangsdruck am Ultrafiltrationsmodul) unterzogen wird. Bei der Ultrafiltration erfolgt eine Auftrennung des ETL-Überzugsmittels an einer semipermeablen Membran in ein ins ETL-Bad zurückgeführtes Konzentrat und ein ETL-Ultrafiltrat (Permeat). Das ETL-Ultrafiltrat hat einen nur niedrigen Festkörpergehalt von beispielsweise über 0 bis unter 0,5 Gew.-%. Es besteht hauptsächlich aus Wasser, in untergeordnetem Maße enthält es membrangängige Bestandteile des Elektrotauchlacks, wie Neutralisationsmittel, gelöste Salze, organische Lösemittel und niedermolekulare Bindemittelbestandteile. Die ETL-Ultrafiltration hat zwei Funktionen. Zum einen dient das gewonnene ETL-Ultrafiltrat zur Abspülung nicht festhaftenden ET-Lacks von den ETL-beschichteten Substraten nach deren Austausch aus dem ETL-Beschichtungsbad. Nach dem Abspülen werden die ETL-beschichteten Substrate dem Einbrennofen der ETL-Anlage zugeführt. Der mit dem ETL-Ultrafiltrat abgespülte ETL wird dem ETL-Bad wieder zugeführt. Die

zweite Funktion der ETL-Ultrafiltration besteht in einer Konstanthaltung der ETL-Badzusammensetzung innerhalb einer gewissen Toleranz, indem eine nicht als Spülmittel verwendete Teilmenge des ETL-Ultrafiltrats verworfen wird. Auf diese Weise kann eine Aufkonzentrierung störender membrangängiger Bestandteile im ETL-Bad vermieden werden.

Die Trennmembranen innerhalb der Ultrafiltrationsmodule von ETL-Ultrafiltrationsanlagen bedürfen einer intervallmäßigen Reinigung und in der Regel auch einer Konditionierung (Imprägnierung) vor Aufnahme ihres bestimmungsgemäßen Gebrauchs. Beispielsweise beschreibt die US-A 4 136 025 ein Verfahren zur Reinigung von Membranen innerhalb von KTL-Ultrafiltrationsanlagen unter Verwendung einer wäßrigen Lösung einer Säure, die ein wasserlösliches organisches Lösemittel enthält. Das in der US-A 4 136 025 angegebene Beispiel nennt als Zusammensetzung der wäßrigen Reinigerlösung:

7,5 Gew.-% Butylglykol,  
5,7 Gew.-% 88%ige wäßrige Milchsäure und  
86,8 Gew.-% deionisiertes Wasser.

Die Reinigungswirkung solcher im wesentlichen aus Neutralisationsmittel, Wasser und organischem Lösemittel bestehenden Reinigungsmittel des Standes der Technik ist verbesserungsbedürftig. Beispielsweise hat sich gezeigt, daß die Leistung der ETL-Ultrafiltrationsanlagen nach der Membranreinigung mit derartig zusammengesetzten Reinigungsmitteln von Reinigungsintervall zu Reinigungsintervall im Sinne einer Exponentialfunktion immer schneller nachläßt, d.h. von Reinigung zu Reinigung verkürzen sich die Reinigungsintervalle, bis eine Reinigung sich nicht mehr lohnt und die Membran bzw. die die Membran enthaltenden Ultrafiltrationsmodule ausgetauscht werden müssen. Außerdem erreichen die ETL-Ultrafiltrationsanlagen von Reinigungsintervall zu Reinigungsintervall eine immer geringere Leistung verglichen mit der Leistung nach der jeweils vorhergegangenen Reinigung. Diese Nachteile der Verwendung von Reinigungsmitteln des Standes der Technik sind besonders ausgeprägt im Zusammenhang

mit der Reinigung von modernen, kompakt gebauten ETL-Ultrafiltrationsmodulen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von im Vergleich zum Stand der Technik wirksameren Reinigungsmitteln und Verfahren zur Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen.

Die Aufgabe kann gelöst werden, wenn wäßrige Reinigungsmittel, die mit Neutralisationsmittel überneutralisierte ETL-Bindemittel enthalten, zur Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen, beispielsweise in ETL-Ultrafiltrationsmodulen von ETL-Ultrafiltrationsanlagen enthaltenen Ultrafiltrationsmembranen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind zur Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen verwendbare wäßrige Reinigungsmittel, die mit Neutralisationsmittel überneutralisierte ETL-Bindemittel enthalten. Dabei kann es sich entweder um zur Reinigung von ATL-Ultrafiltrationsmembranen verwendbare wäßrige Reinigungsmittel handeln, die mit Base überneutralisierte ATL-Bindemittel enthalten, oder es handelt sich um zur Reinigung von KTL-Ultrafiltrationsmembranen verwendbare wäßrige Reinigungsmittel, die mit Säure überneutralisierte KTL-Bindemittel enthalten.

Es ist erfindungswesentlich, daß die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel neben Wasser ETL-Bindemittel, beispielsweise entsprechend einem Festkörpergehalt von 5 bis 35 Gew.-% enthalten. Bevorzugt beträgt der Gehalt an ETL-Bindemitteln in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln 10 bis 30, besonders bevorzugt 15 bis 28 Gew.-%.

Bei den in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für die Reinigung von ATL-Ultrafiltrationsmembranen enthaltenen ATL-Bindemitteln handelt es sich um übliche ATL-Bindemittel, die anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. COOH-, SO<sub>3</sub>H- und/oder PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Gruppen tragen. Bevorzugt sind COOH-Gruppen. Die Säurezahlen solcher Harze liegen z.B. bei 35 bis 300 mg KOH/g. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Harze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für ATL-

Bindemittel sind Polyester, Epoxidharzester, (Meth)acrylcopolymerharze, Maleinatöle oder Polybutadienöle. Die ATL-Bindemittel können selbstvernetzend sein oder mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt werden. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, beispielsweise auf Triazinbasis, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Bei den in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für die Reinigung von KTL-Ultrafiltrationsmembranen enthaltenen KTL-Bindemitteln handelt es sich um übliche KTL-Bindemittel, die kationische oder in kationische Gruppen überführbare basische Gruppen, z.B. Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen tragen. Bevorzugt sind KTL-Bindemittel mit basischen Gruppen, besonders bevorzugt mit stickstoffhaltigen basischen Gruppen, wie Aminogruppen. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze. Ein Teil der oder alle tertiären Aminogruppen können quaternisiert vorliegen. Die Aminzahlen solcher Harze liegen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g. Das Gewichtsmittel der Molmasse ( $M_w$ ) der Harze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für KTL-Bindemittel sind Amino(meth)acrylatharze, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze, Aminoepoxidharze sowie Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Die KTL-Bindemittel können selbstvernetzend sein oder mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt werden. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen, Vernetzer mit cyclischen Carbonatgruppen, Vernetzer, die umesterungsfähige und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten, und insbesondere blockierte Polyisocyanate.

Im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bedeutet der Begriff "ETL-Bindemittel" ETL-Bindemittel als solche oder ETL-Bindemittel plus Vernetzer für die ETL-Bindemittel. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können also ETL-Bindemittel, beispielsweise selbstvernetzende ETL-Bindemittel, oder ETL-Bindemittel und Vernetzer enthalten.

Es ist bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel die gleichen ETL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthalten, wie die jeweiligen ETL-Bäder, deren jeweilige Ultrafiltrationssysteme mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln gereinigt werden.

Neben Wasser und ETL-Bindemittel enthalten die erfindungsgemäßen wäßrigen Reinigungsmittel Neutralisationsmittel entsprechend einer Überneutralisation der ETL-Bindemittel, beispielsweise entsprechend einem Neutralisationsgrad der ETL-Bindemittel von über 100 bis 1000 %. Bevorzugte Beispiele für als Neutralisationsmittel für ATL-Bindemittel verwendete Basen sind ATL-übliche Basen, wie Amine oder Aminoalkohole. Bevorzugte Beispiele für als Neutralisationsmittel für KTL-Bindemittel verwendete Säuren sind KTL-übliche Säuren, wie organische Monocarbonsäuren, wie z.B. Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, oder Sulfonsäuren, wie z.B. Amidosulfonsäure, N-Alkylamidosulfonsäure, Methansulfonsäure. Es ist bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel die gleichen Neutralisationsmittel enthalten, wie die jeweiligen ETL-Bäder, deren jeweilige Ultrafiltrationssysteme mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Reinigungsmittel können organische Lösemittel beispielsweise bevorzugt in einer Größenordnung wie im ETL-Bad, beispielsweise von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt enthalten sie 0 bis unter 1 Gew.-% organische Lösemittel. Beispiele für organische Lösemittel sind insbesondere wasserlösliche organische Lösemittel wie Glykolether, beispielsweise Butylglykol, Ethoxypropanol; Alkohole, wie Isopropanol, Isobutanol, n-Butanol. Falls die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel organische Lösemittel enthalten, ist es bevorzugt, daß sie die gleichen Lösemittel enthalten, wie die jeweiligen ETL-Bäder, deren jeweilige Ultrafiltrationssysteme mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können hergestellt werden, indem ETL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer, Neutralisationsmittel und Wasser sowie gegebenenfalls organische Lösemittel im gewünschten Mengenverhältnis miteinander vermischt werden. Anstelle von Wasser kann auch ETL-Ultrafiltrat verwendet werden.

5 Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel hergestellt werden, indem eine wäßrige unter- oder vollneutralisierte ETL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltende ETL-Dispersion mit Neutralisationsmittel in zur Überneutralisation der ETL-Bindemittel ausreichender Menge, Wasser (oder ETL-Ultrafiltrat) und gegebenenfalls organischen Lösemitteln im entsprechenden Mengenverhältnis vermischt wird.

10 Bei ETL-Dispersionen handelt es sich um wäßrige Dispersionen von ETL-Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern für die ETL-Bindemittel. Die ETL-Bindemittel liegen in den ETL-Dispersionen in mit Neutralisationsmittel neutralisierter Form vor. Sie können unter- oder vollneutralisiert sein. Vollneutralisation ist hier nicht zu verwechseln mit  
15 einer 100-igen Neutralisation, sondern liegt stets unter 100 %. Vollneutralisation liegt dann vor, wenn die vorgeschriebene Neutralisationsmittelmenge zur Neutralisation der ETL-Bindemittel verwendet worden ist und entspricht sowohl im Falle von ATL- als auch von KTL-Bindemitteln Neutralisationsgraden von beispielsweise 40 % bis beispielsweise maximal 60 %, bezogen auf das ETL-Bindemittel als solches. Bei  
20 Überschreitung der Vollneutralisation spricht man von Überneutralisation. ETL-Dispersionen besitzen Festkörpergehalte beispielsweise von 30 bis 45 Gew.-% und einen Gehalt an organischen Lösemitteln von bevorzugt unter 5 Gew.-%, bezogen auf den Dispersionsfestkörper.

25 ETL-Dispersionen können hergestellt werden durch Synthese von ETL-Bindemitteln in Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Lösemittel und Überführung in eine wäßrige Dispersion durch Verdünnen der zuvor mit Neutralisationsmittel neutralisierten ETL-Bindemittel mit Wasser. Das oder die ETL-Bindemittel können im Gemisch mit einem oder mehreren geeigneten Vernetzern vorliegen und gemeinsam mit diesen in die  
30 wäßrige Dispersion überführt werden. Organisches Lösemittel kann, sofern vorhanden,

vor oder nach Überführung in die wäßrige Dispersion bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum. Die nachträgliche Entfernung von Lösemitteln kann beispielsweise vermieden werden, wenn die gegebenenfalls im Gemisch mit Vernetzern vorliegenden ETL-Bindemittel im lösemittelarmen oder -freien Zustand, z.B. als lösemittelfreie Schmelze bei Temperaturen von beispielsweise bis zu 140°C mit Neutralisationsmittel neutralisiert und anschließend mit Wasser in die ETL-Dispersion überführt werden. Ebenfalls ist es beispielsweise möglich, die Entfernung organischer Lösemittel zu vermeiden, wenn die ETL-Bindemittel als Lösung in einem radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren vorgelegt werden oder die Bindemittelsynthese in einem radikalisch polymerisierbaren Monomeren (z.B. Styrol) als Lösemittel durchgeführt wird, danach durch Neutralisation mit Neutralisationsmittel und Verdünnen mit Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt wird und anschließend das radikalisch polymerisierbare Monomere auspolymerisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zur Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen verwendet werden. Insofern betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Reinigung von Membranen in ETL-Ultrafiltrationssystemen unabhängig von der Bauart der jeweiligen Ultrafiltrationsmodule. Beispiele für verschiedene Bauarten von ETL-Ultrafiltrationsmodulen sind Ultrafiltrationsplatten-, Ultrafiltrationsrohr-, Ultrafiltrationsrohrbündel- sowie die besonders kompakt aufgebauten Ultrafiltrationsspiralwickelmodule.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterliegt keiner Beschränkung hinsichtlich der Art der Ultrafiltrationsmembranen, beispielsweise bezüglich Membranmaterial und Porengröße, sondern eignet sich zur Reinigung aller in ETL-Ultrafiltrationsanlagen üblicherweise eingesetzten Ultrafiltrationsmembranen. Beispiele für Membranmaterialien sind



Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril; die Porenweiten der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigenden Ultrafiltrationsmembranen liegen beispielsweise bei 5 bis 100 nm.

5 Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren unterliegt keiner Beschränkung hinsichtlich der Zusammensetzung der ETL-Bäder, die an den zu reinigenden ETL-Ultrafiltrationsmembranen ultrafiltriert werden.

10 Die Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen erfolgt in der Regel immer dann, wenn die Ultrafiltrationsleistung, die sich in der Fluxrate (Ultrafiltratvolumen pro Zeiteinheit) ausdrückt, deutlich nachläßt und einen definierten Grenzwert bzw. einen definierten Bruchteil von der Ausgangsleistung unterschreitet.

15 Zur Reinigung wird der ETL-Ultrafiltrationsbetrieb unterbrochen entweder bei aufrechterhaltenem ETL-Beschichtungsprozeß oder unter Unterbrechung des ETL-Beschichtungsprozesses. Die Aufrechterhaltung des ETL-Beschichtungsprozesses ist beispielsweise dann möglich, wenn die ETL-Ultrafiltrationsanlage mehrere Ultrafiltrationsmodule aufweist und nur ein Ultrafiltrationsmodul oder einige der Ultrafiltrationsmodule nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt werden, 20 während die verbleibenden Ultrafiltrationsmodule bestimmungsgemäß weiterarbeiten.

Werden alle Ultrafiltrationsmodule gleichzeitig nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt, kann der ETL-Beschichtungsprozeß gegebenenfalls unterbrochen werden, beispielsweise wenn kein ausreichender Vorrat an ETL-Ultrafiltrat zur Verfügung steht, 25 um die Dauer der Reinigung zu überbrücken. Zur Reinigung wird in der ETL-Ultrafiltrationsanlage befindliches ETL-Badmaterial mit Wasser oder ETL-Ultrafiltrat herausgespült und dem ETL-Bad wieder zugeführt. Anschließend wird das erfindungsgemäße Reinigungsmittel im Kreislauf durch die ETL-Ultrafiltrationsanlage gespült.

30

Der Durchsatz des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels ist hoch, beispielsweise kann der Durchsatz des im Kreislauf durch ein zu reinigendes Ultrafiltrationsmodul einer im industriellen Maßstab betriebenen ETL-Ultrafiltrationsanlage geführten erfindungsgemäßen Reinigungsmittels 2 bis 20 m<sup>3</sup> pro Stunde betragen. Das Spülen mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel erfolgt beispielsweise im gleichen Druckbereich (Eingangsdruck am jeweiligen ETL-Ultrafiltrationsmodul) wie die Ultrafiltration des ETL-Badmaterials, bevorzugt im Bereich von mehr als 1 bis zu 2 bar. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Reinigungsmittel dabei selber in ein Konzentrat und ein Ultrafiltrat aufgetrennt, wobei es bevorzugt ist, wenn beide Komponenten dem im Kreislauf geführten Reinigungsmittel wieder zugefügt werden.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können unmittelbar nach ihrer Herstellung durch Vermischen ihrer Bestandteile oder nach einer zunächst gewährten Reifungszeit von beispielsweise bis zu 12 Stunden zur Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann mit einer Temperatur von beispielsweise 20 bis 60°C, bevorzugt von 40 bis 55°C zur Reinigung der ETL-Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt werden. Die Dauer des Reinigungsvorgangs liegt beispielsweise bei 5 bis 24 Stunden. Die Reinigungsparameter Reinigungsmitteldurchsatz, Druck, Temperatur und Dauer können im jeweiligen Einzelfall vom Fachmann durch einfache Versuche erarbeitet bzw. optimiert werden.

Nach beendeter Reinigung kann das Reinigungsmittel verworfen oder, falls seine Reinigungswirkung noch ausreichend ist, auch aufbewahrt werden für einen Wiedereinsatz in späteren Reinigungszyklen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einem wäßrigen Reinigungsmittel durchgeführt, das das oder die gleichen ETL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer sowie das gleiche Neutralisationsmittel und, falls das wäßrige Reinigungsmittel organische Lösemittel enthält, die gleichen organischen Lösemittel enthält, wie die jeweiligen ETL-Bäder, deren jeweilige Ultrafiltrationssysteme mit dem

erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gereinigt werden. Das Reinigungsmittel braucht dann nach erfolgter Reinigung nicht verworfen zu werden, sondern kann dem betreffenden ETL-Bad, das die gleichen Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer, die gleichen Neutralisationsmittel und die - falls enthalten - gleichen organischen Lösemittel enthält, zugesetzt werden. Diese Vorgehensweise ist besonders bevorzugt, da sie keine Entsorgungsprobleme hinsichtlich der wäßrigen Reinigungsmittel nach deren erfindungsgemäßer Verwendung aufwirft.

Beim Zusatz des gebrauchten wäßrigen Reinigungsmittels zum ETL-Bad kommt es darin zu einer Erhöhung des Neutralisationsmittelhaushaltes über die vorstehend erläuterte Vollneutralisation der ETL-Bindemittel hinaus, da das Reinigungsmittel überneutralisiertes ETL-Bindemittel ins ETL-Bad einbringt. Praktisch hat dies jedoch oftmals kaum oder keine Bedeutung. Dies wird deutlich, wenn man sich die Dimensionen industrieller ETL-Beschichtungsanlagen vergegenwärtigt. Beispielsweise werden ETL-Ultrafiltrationssysteme mit 50 bis 3000 im Kreislauf geführten Litern des erfindungsgemäßen wäßrigen Reinigungsmittels gereinigt. Nach erfolgter Reinigung wird diese Menge gebrauchten wäßrigen Reinigungsmittels dem ETL-Bad von beispielsweise 30 bis 500 m<sup>3</sup> Volumen zugesetzt, so daß die Erhöhung des Neutralisationsmittelhaushaltes im ETL-Bad letztlich minimal ist. Bei kleineren Bädern liegen die Mengen entsprechend niedriger. Falls die Erhöhung des Neutralisationsmittelhaushaltes im ETL-Bad nicht toleriert werden kann oder soll, kann so vorgegangen werden, daß die überschüssige Neutralisationsmittelmenge im ETL-Bad im Zuge der regelmäßig notwendigen Festkörperkompensation des ETL-Bades kompensiert wird. Während des ETL-Beschichtungsprozesses wird infolge ET-Lackabscheidung auf dem Substrat Festkörper aus dem ETL-Bad ausgetragen. ETL-Bäder bedürfen daher einer regelmäßigen Festkörperkompensation, die beispielsweise bewirkt werden kann durch Zusatz entsprechender Mengen wäßriger ETL-Dispersion und Pigmentpaste zum an Festkörper verarmten ETL-Bad. Die ETL-Dispersion kann vollneutralisiert sein oder sie ist unterneutralisiert und es wird der zur Vollneutralisation fehlende Anteil an Neutralisationsmittel separat zugesetzt. Die vorstehend angesprochene

Kompensation des im ETL-Bad überschüssigen Neutralisationsmittels kann daher so erfolgen, daß bei der Festkörperkompensation des ETL-Bades eine entsprechende Menge an unterneutralisierter ETL-Dispersion und/oder eine entsprechend geringere Neutralisationsmittelmenge beim separaten Zusatz von Neutralisationsmittel verwendet wird.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bzw. das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren erlauben eine effektive Reinigung von ETL-Ultrafiltrationsmembranen. Die Reinigungsintervalle sind lang und die Leistung der ETL-Ultrafiltrationsmembranen nach erfolgter Reinigung ist hoch. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ist eine lange Lebensdauer der Ultrafiltrationsmodule bzw. -membranen gegeben, da der eingangs beschriebene Leistungsabfall von Reinigung zu Reinigung nicht eintritt oder wesentlich flacher verläuft im Vergleich zu den Reinigungsverfahren des eingangs beschriebenen Standes der Technik.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß nach der eigentlichen Reinigung keine Konditionierung (Imprägnierung) der ETL-Ultrafiltrationsmembran durchgeführt werden muß, vielmehr kann das ETL-Ultrafiltrationssystem direkt im Anschluß an die Reinigung wieder mit dem ETL-Badinhalt verbunden werden und seinen bestimmungsgemäßen Betrieb wiederaufnehmen.

Beispiel 1 (Herstellung eines Reinigungsmittels für KTL-Ultrafiltrationsmembranen, Vergleich):

Durch Vermischen folgender Bestandteile wird ein Reinigungsmittel für KTL-Ultrafiltrationsmembranen hergestellt:

86 Gewichtsteile deionisiertes Wasser,  
4 Gewichtsteile reine Essigsäure,

10 Gewichtsteile Butylglykol.

Die erhaltene Mischung wird auf 50°C erwärmt.

5 Beispiel 2 (Herstellung eines Reinigungsmittels für KTL-Ultrafiltrationsmembranen, erfindungsgemäß):

10 Eine 1 Gew.-% Phenoxypropanol als Lösemittel enthaltende, mit Essigsäure entsprechend einem Gehalt von 30 Milliäquivalenten Säure pro 100 g Festkörper neutralisierte 35 gew.-%ige KTL-Dispersion mit einem Amingehalt von 60 Milliäquivalenten pro 100 g Festkörper (Festkörper gebildet aus Aminoepoxidharzbindemittel und blockiertem Polyisocyanatvernetzer) wird mit 25 gew.-%iger Essigsäure und deionisiertem Wasser vermischt und dabei auf einen Festkörpergehalt von 25 Gew.-% und einen Neutralisationsgrad von 240 % eingestellt und 3 Stunden bei 50°C gerührt.

15 Beispiel 3 (Reinigung eines KTL-Ultrafiltrationsmoduls ohne Imprägnierung, Vergleich):

20 Ein eine Ultrafiltrationsmembranfläche von 16 Quadratmetern aufweisendes KTL-Ultrafiltrationsmodul (Spiralwickelmodul) wird nach einem infolge fortwährenden KTL-Ultrafiltrationsbetriebs eingetretenen Leistungsabfall von einer anfänglichen Fluxrate von 460 Liter Ultrafiltrat pro Stunde auf 300 Liter Ultrafiltrat pro Stunde gereinigt. Dazu wird zunächst das im zu reinigenden Ultrafiltrationsmodul befindliche KTL-Badmaterial mit Ultrafiltrat herausgespült. Anschließend wird das Ultrafiltrationsmodul 14 Stunden lang mit dem Reinigungsmittel aus Beispiel 1 bei 50 °C, einem Eingangsdruck am 25 Ultrafiltrationsmodul von 3 bar und einem Durchsatz von 12 Kubikmeter pro Stunde im Kreislauf gespült. Danach wird das im Ultrafiltrationsmodul befindliche Reinigungsmittel mit deionisiertem Wasser herausgespült. Anschließend wird mit KTL-Ultrafiltrat gespült, danach die Verbindung des Ultrafiltrationsmoduls mit dem KTL-Badinhalt 30 wiederhergestellt und der normale Ultrafiltrationsbetrieb wiederaufgenommen. Die anfängliche Fluxrate beträgt 460 Liter Ultrafiltrat pro Stunde.

Beispiel 4 (Reinigung eines KTL-Ultrafiltrationsmoduls mit Imprägnierung, Vergleich):

5 Beispiel 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß nach Herausspülen des im  
Ultrafiltrationsmodul befindlichen Reinigungsmittels mit deionisiertem Wasser eine  
Imprägnierung des Ultrafiltrationsmoduls vorgenommen wird, indem mit einer 0,5%igen  
wäßrigen Lösung von Kochkleen™ P3 (Firma Koch, Düsseldorf) gespült wird. Nach  
anschließendem Spülen mit KTL-Ultrafiltrat wird die Verbindung des  
10 Ultrafiltrationsmoduls mit dem KTL-Badinhalt wiederhergestellt und der normale  
Ultrafiltrationsbetrieb wiederaufgenommen. Die anfängliche Fluxrate beträgt 460 Liter  
Ultrafiltrat pro Stunde.

Beispiel 5 (Reinigung eines KTL-Ultrafiltrationsmoduls, erfindungsgemäß):

15 Beispiel 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle des Reinigungsmittels aus  
Beispiel 1 das Reinigungsmittel aus Beispiel 2 verwendet wird. Das Ausspülen des  
Reinigungsmittels nach der Reinigung sowie eine besondere Imprägnierung werden nicht  
vorgenommen. Vielmehr wird die Verbindung des Ultrafiltrationsmoduls mit dem KTL-  
Badinhalt wiederhergestellt und der normale Ultrafiltrationsbetrieb wiederaufgenommen.  
20 Die anfängliche Fluxrate beträgt 460 Liter Ultrafiltrat pro Stunde.

Figur 1 zeigt Kurven, die die zeitliche Abnahme der Ultrafiltrationsleistung (Fluxrate in  
Litern Ultrafiltrat pro Stunde aufgetragen gegen die Zeitdauer des Ultrafiltrationsbetriebs  
in Tagen) des gemäß Beispiel 3, 4 bzw. 5 (erfindungsgemäß) gereinigten KTL-  
25 Ultrafiltrationsmoduls während des anschließend an die Reinigung wiederaufgenommenen  
kontinuierlichen KTL-Ultrafiltrationsbetriebs wiedergeben.

Beispiel 3: Kurve mit Viereck-Symbolen,

Beispiel 4: Kurve mit Dreieck-Symbolen,

30 Beispiel 5: Kurve mit Kreis-Symbolen.

Die Kurven für das gemäß Beispiel 3 und 4 gereinigte Ultrafiltrationsmodul weisen einen nur unwesentlich von einander abweichenden Verlauf auf.

- 5 Ausgehend von einem vergleichbaren Anfangsniveau verläuft der zeitliche Abfall der Ultrafiltrationsleistung im Fall des gemäß Beispiel 5 gereinigten KTL-Ultrafiltrationsmoduls wesentlich flacher.

Patentansprüche:

5

1. Wäßriges Reinigungsmittel für Ultrafiltrationsmembranen in Ultrafiltrationsanlagen von Elektrotauchlackieranlagen, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Neutralisationsmittel überneutralisiertes Elektrotauchlack(ETL)-Bindemittel enthält.

10

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ETL-Bindemittel selbstvernetzend ist oder in Form von Bindemittel plus Vernetzer vorliegt.

15

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ETL-Bindemittel entsprechend einem Festkörpergehalt von 5 bis 35 Gew.-% enthält.

20

4. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es Neutralisationsmittel entsprechend einem Neutralisationsgrad des ETL-Bindemittels von über 100 bis 1000 % enthält.

25

5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es die gleichen Neutralisationsmittel enthält, wie das Elektrotauchbad, der Elektrotauchlackieranlage, deren Ultrafiltrationssystem mit dem Reinigungsmittel gereinigt werden soll.

30

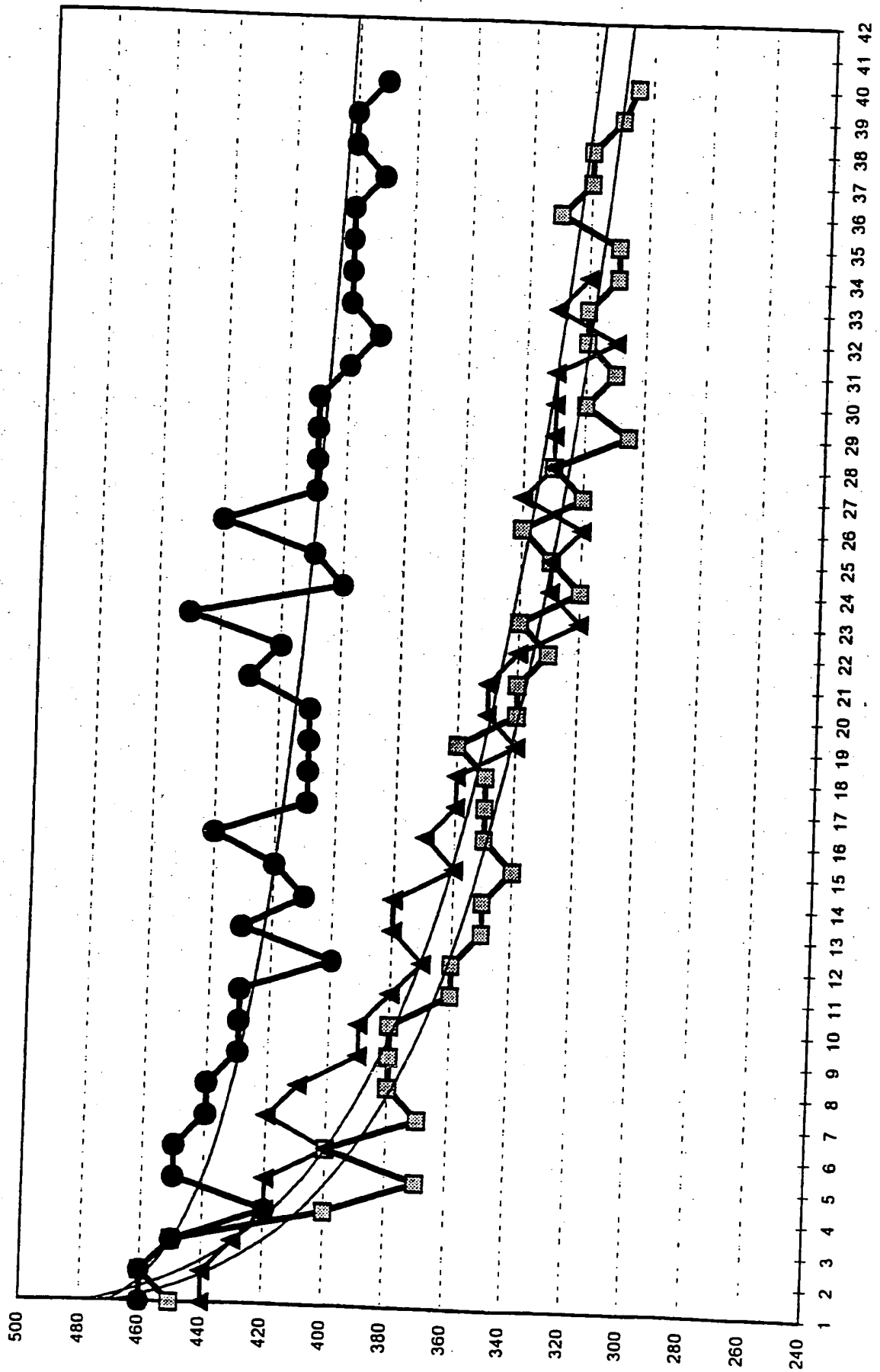
6. Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es das gleiche ETL-Bindemittel wie das Elektrotauchbad, der Elektrotauchlackieranlage enthält, deren Ultrafiltrationssystem mit dem Reinigungsmittel gereinigt werden soll.

7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das ETL-Bindemittel ein anodisch abscheidbares Bindemittel



und das Neutralisationsmittel eine Base ist.

- 5
8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das ETL-Bindemittel ein kathodisch abscheidbares Bindemittel und das Neutralisationsmittel eine Säure ist.
- 10
9. Verfahren zur Reinigung von Ultrafiltrationsmembranen in Ultrafiltrationsanlagen von Elektrotauchlackieranlagen durch Spülen mit einem wäßrigen Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet wird.
- 15
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittel nach erfolgter Reinigung dem Elektrotauchbad der Elektrotauchlackieranlage, deren Ultrafiltrationssystem mit dem Reinigungsmittel gereinigt worden ist, zugesetzt wird, wobei im Reinigungsmittel und im Elektrotauchbad jeweils das gleiche Neutralisationsmittel und das gleiche ETL-Bindemittel eingesetzt werden.
- 20
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittel im Kreislauf durch die Ultrafiltrationsanlage geführt wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/07994

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D65/06 C25D13/24 B01D61/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 255 669 A (HERBERTS & CO GMBH) 10 February 1988 (1988-02-10) column 6, line 18 - line 37 ---	1-11
A	DE 28 42 626 A (SHINTO PAINT CO LTD ;TAIKISHA KK (JP); HONDA MOTOR CO LTD (JP)) 10 April 1980 (1980-04-10) page 12, paragraph 2 ---	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 266 (C-142), 25 December 1982 (1982-12-25) & JP 57 158398 A (NITTO DENKI KOGYO KK), 30 September 1982 (1982-09-30) abstract --- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2001

Date of mailing of the international search report

18/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07994

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 119 (C-022), 23 August 1980 (1980-08-23) &amp; JP 55 073896 A (MAZDA MOTOR CORP), 3 June 1980 (1980-06-03) abstract</p>	1-11
---	--	------

A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 067 (C-333), 15 March 1986 (1986-03-15) &amp; JP 60 204898 A (NITTO DENKI KOGYO KK), 16 October 1985 (1985-10-16) abstract</p>	1-11
---	---	------

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07994

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0255669	A	10-02-1988	DE 3625171 C AU 7622487 A JP 63051971 A ZA 8705468 A	25-02-1988 28-01-1988 05-03-1988 30-03-1988
DE 2842626	A	10-04-1980	NONE	
JP 57158398	A	30-09-1982	NONE	
JP 55073896	A	03-06-1980	JP 1173960 C JP 58002600 B	28-10-1983 17-01-1983
JP 60204898	A	16-10-1985	JP 1865592 C JP 5080560 B	26-08-1994 09-11-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D65/06 C25D13/24 B01D61/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 255 669 A (HERBERTS & CO GMBH) 10. Februar 1988 (1988-02-10) Spalte 6, Zeile 18 - Zeile 37	1-11
A	DE 28 42 626 A (SHINTO PAINT CO LTD ; TAIKISHA KK (JP); HONDA MOTOR CO LTD (JP)) 10. April 1980 (1980-04-10) Seite 12, Absatz 2	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 266 (C-142), 25. Dezember 1982 (1982-12-25) & JP 57 158398 A (NITTO DENKI KOGYO KK), 30. September 1982 (1982-09-30) Zusammenfassung	1-11
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 119 (C-022), 23. August 1980 (1980-08-23) & JP 55 073896 A (MAZDA MOTOR CORP), 3. Juni 1980 (1980-06-03) Zusammenfassung ---	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 067 (C-333), 15. März 1986 (1986-03-15) & JP 60 204898 A (NITTO DENKI KOGYO KK), 16. Oktober 1985 (1985-10-16) Zusammenfassung -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen... die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0255669 A	10-02-1988	DE 3625171 C AU 7622487 A JP 63051971 A ZA 8705468 A	25-02-1988 28-01-1988 05-03-1988 30-03-1988
DE 2842626 A	10-04-1980	KEINE	
JP 57158398 A	30-09-1982	KEINE	
JP 55073896 A	03-06-1980	JP 1173960 C JP 58002600 B	28-10-1983 17-01-1983
JP 60204898 A	16-10-1985	JP 1865592 C JP 5080560 B	26-08-1994 09-11-1993